

MACHIGUCHI, Kazuhiro et al.
June 29, 2001

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

BSKB, LLP

(103)205-2000

2185-0549

1 of 1

JP821USPTO
09/893569



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 6月30日

出願番号
Application Number:

特願2000-198912

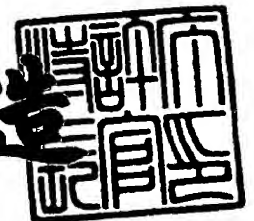
出願人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社
ソニー株式会社

2001年 5月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3050880

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151532

【提出日】 平成12年 6月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 5/20

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 町口 和宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 植田 裕治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

【氏名】 円道 博毅

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

【氏名】 名取 太知

【発明者】

【住所又は居所】 鹿児島県国分市野口北5番1号 ソニー国分株式会社内

【氏名】 神脇 豊美

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社
【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体上に赤色フィルタ層を有してなり、該赤色フィルタ層は波長 5 0 0 ~ 6 0 0 n m に吸収極大を有するキサンテン系色素および波長 4 0 0 ~ 5 5 0 n m に吸収極大を有するピラゾロンアゾ系色素を含有し、透過率が波長 5 3 5 n m で 1 % 以下であり波長 6 5 0 n m で 9 0 % 以上であることを特徴とする色フィルタアレイ。

【請求項 2】

赤色フィルタ層が、波長 4 0 0 ~ 5 0 0 n m に吸収極大を有するピリドンアゾ系色素を含有し、透過率が波長 4 5 0 n m で 5 % 以下である請求項 1 に記載の色フィルタアレイ。

【請求項 3】

色素を含有する感光性樹脂組成物をパターンニングして赤色フィルタ層を形成する工程を有し、感光性樹脂組成物が波長 5 0 0 ~ 6 0 0 n m に吸収極大を有するキサンテン系色素および波長 4 0 0 ~ 5 5 0 n m に吸収極大を有するピラゾロンアゾ系色素を含有し、パターンニング後の赤色フィルタ層の透過率が波長 5 3 5 n m で 1 % 以下であり波長 6 5 0 n m で 9 0 % 以上であることを特徴とする色フィルタアレイの製造方法。

【請求項 4】

感光性樹脂組成物が波長 4 0 0 ~ 5 0 0 n m に吸収極大を有するピリドンアゾ系色素を含有し、パターンニング後の赤色フィルタ層の透過率が波長 4 5 0 n m で 5 % 以下である請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

波長 5 0 0 ~ 6 0 0 n m に吸収極大を有するキサンテン系色素および波長 4 0 0 ~ 5 5 0 n m に吸収極大を有するピラゾロンアゾ系色素を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

キサンテン系色素の含有量およびピラゾロンアゾ系色素の含有量の合計量 1 0 0 重量部あたりのキサンテン系色素の含有量が 2 0 ～ 6 0 重量部である請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

波長 4 0 0 ～ 5 0 0 n m に吸収極大を有するピリドンアゾ系色素を含有する請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

波長 4 0 0 ～ 5 0 0 n m に吸収極大を有するピリドンアゾ系色素を含有し、キサンテン系色素の含有量およびピラゾロンアゾ系色素の含有量の合計量 1 0 0 重量部あたりのキサンテン系色素の含有量が 2 0 ～ 6 0 重量部でありピリドンアゾ系色素の含有量が 1 0 ～ 4 0 重量部である請求項 7 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有し、色素、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対する色素の含有量が 2 5 ～ 5 5 重量部であり、感光剤の含有量が 2 5 ～ 5 5 重量部であり、アルカリ可溶性樹脂の含有量が 3 ～ 5 0 重量部である請求項 6 または請求項 8 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 0】

硬化剤を含有しその含有量が色素、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対して 3 5 重量部以下である請求項 9 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 1】

光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有し、色素、光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対する色素の含有量が 1 5 ～ 4 0 重量部であり、光酸発生剤の含有量が 0 . 3 ～ 5 重量部であり、硬化剤の使用量が 1 0 ～ 2 5 重量部であり、アルカリ可溶性樹脂の含有量が 2 0 ～ 7 5 重量部である請求項 6 または請求項 8 に記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体撮像素子や液晶表示素子をカラー化するために用いられる色フィルタアレイおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体撮像素子や液晶表示素子をカラー化するために素子上に形成される色フィルタアレイとして、基体（1）上の同一平面に隣接して形成された赤色フィルタ層（R）、緑色フィルタ層（G）および青色フィルタ層（B）からなる色フィルタアレイ（2）が知られている（図1）。かかる色フィルタアレイ（2）において各フィルタ層（R、G、B）は帯状のパターン（図2）や、格子状（モザイク状）のパターン（図3）で形成されている。

【0003】

かかる色フィルタアレイの製造方法としては種々の方法が提案されている。中でも色素を含有する感光性樹脂組成物を露光し、現像することによってパターンニングする工程を所要の回数だけ繰返しおこなう、いわゆるカラーレジスト法は、広く実用化されている方法である。

カラーレジスト法に用いられる感光性樹脂組成物としては、色素として顔料を用いたものが広く普及している。しかし、顔料は粒状であり、現像液に溶解しないために現像残渣が生じるという問題があり、微細なパターンの形成には不向きであった。

【0004】

微細なパターンの色フィルタアレイを得ることができる感光性樹脂組成物として、色素として染料を用いた感光性樹脂組成物も知られている。例えば特開平6-75375号公報には染料を含有するネガ型感光性樹脂組成物が記載されており、特公平7-111485号公報にはポジ型感光性樹脂組成物に用いられる溶剤に可溶な染料を乾燥重量比で10～50%含有するポジ型感光性樹脂組成物が記載されている。

【0005】

ところで、かかる感光性樹脂組成物に用いられる色素には、色フィルタアレイを製造するために以下の2つの性能が求められている。

(1) 良好な分光特性、即ち所定の可視波長範囲において十分な吸収を示し、それ以外の可視波長範囲においては不要な吸収がないこと

(2) 良好な耐光性、即ち通常の使用状態で染料の褪色による所謂焼付を起こさないこと

【0006】

しかしながら、従来の感光性樹脂組成物に用いられている染料には、上記の2つの性能を全て満足するものはなかった。

例えば色フィルターの赤色フィルタ層には分光特性のうえで波長450nmや535nmにおける透過率が小さく、波長650nmにおける透過率が大きいことが望ましいが、従来の染料では、波長535nmにおける透過率を小さくしようとすると、波長650nmにおける透過率までもが小さくなって分光特性が劣るものとなっていた。

【0007】

具体的に前述の特公平7-111485号公報に記載の色フィルタについて説明すれば、同公報にはピラゾロンアゾ系色素（シー・アイ・ソルベント・レッド8）を含有する感光性樹脂組成物が記載されている。これらの色素は何れも耐光性に優れたものである。しかし、得られる赤色フィルタ層の波長650nmにおける透過率を大きくしようとすると535nmにおける透過率が大きくなり易いため、かかる感光性樹脂組成物を用いて形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタは、その機能が必ずしも満足できるものであるとはいえなかった。実際、同公報によれば、該感光性樹脂組成物を用いて厚み2 μ mに形成された赤色フィルタ層の透過率は波長450nmにおいて5%、波長535nmにおいて0.6%、650nmにおいて85%である。

【0008】

かかる問題を解決するには、良好な分光特性を示す色素を用いればよいが、このような色素は一般に耐光性が十分満足できるものであるとは言えず、実用的な赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイを製造することは困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、良好な分光特性および良好な耐光性を備えた色フィルタレイを開発するべく鋭意検討した結果、特定の色素を少なくとも2種類用いることにより、良好な分光特性と良好な耐光性とを同時に満足する赤色フィルタ層を備えた色フィルタレイを得ることができることを見出し、本発明に至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、基体上に赤色フィルタ層を有してなり、該赤色フィルタ層は波長500～600nmに吸収極大を有するキサンテン系色素（以下、「色素（I）」と称する。）および波長400～550nmに吸収極大を有するピラゾロンアゾ系色素（以下、「色素（II）」と称する。）を含有し、透過率が波長535nmで1%以下であり波長650nmで90%以上であることを特徴とする色フィルタレイを提供するものである。

【0011】

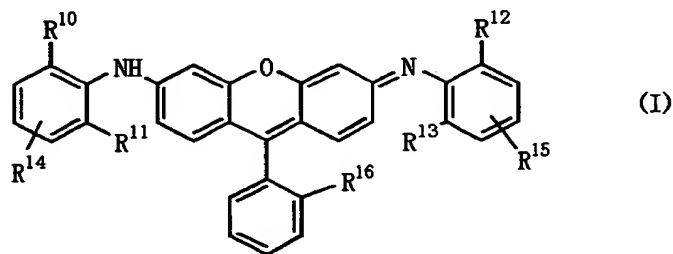
【発明の実施の形態】

本発明の色フィルターにおいて基体としては、例えばシリコンウエハー、透明な無機ガラス板などが挙げられる。シリコンウエハーは電荷結合素子が形成されていてよい。

【0012】

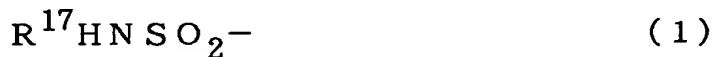
本発明の色フィルタレイはかかる基体の上に赤色フィルタ層を有している。

赤色フィルタ層は、波長500～600nmに吸収極大を有する色素（I）および波長400～550nmに吸収極大を有する色素（II）を含有する。ここで色素（I）としては、例えば一般式（I）

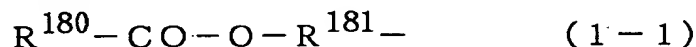


〔式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～3

のアルキル基を示し、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ独立にスルホン酸基または一般式 (1)

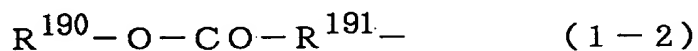


(式中、 R^{17} は炭素数2～20のアルキル基、アルキル鎖の炭素数が2～12のシクロヘキシルアルキル基、アルキル鎖の炭素数が1～4のアルキルシクロヘキシル基、炭素数2～12のアルコキシル基で置換された炭素数2～12のアルキル基、一般式 (1-1)



(式中、 R^{180} は炭素数2～12のアルキル基を示し、 R^{181} は炭素数2～12のアルキレン基を示す。)

で示されるアルキルカルボキシアルキル基または一般式 (1-2)



(式中、 R^{190} は炭素数2～12のアルキル基を示し、 R^{191} は炭素数2～12のアルキレン基を示す。)

で示されるアルキルオキシカルボニルアルキル基、炭素数1～20のアルキル基で置換されたフェニル基またはフェニル基で置換された炭素数1～20のアルキル基を示す。)

で示される置換基を示す。]

で示される化合物またはその塩が挙げられる。

【0013】

一般式 (I) で示される化合物における置換基 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} として示される炭素数1～3のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基などが例示される。置換基 R^{17} における炭素数2～20のアルキル基としてはエチル基、プロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、2-エチルヘキシル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-メチルブチル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基などが、アルキル鎖の炭素数が2～12のシクロヘキシルアルキル基としてはシクロヘキシルエチル基、3-シクロヘキシルプロピル基、8-シクロヘキシルオクチル基などが、アルキル鎖の炭素数が1～4のアルキルシクロヘキシル基としては2

ーエチルシクロヘキシル基、2-プロピルシクロヘキシル基、2-(n-ブチル)シクロヘキシル基などが、炭素数2~12のアルコキシル基で置換された炭素数2~12のアルキル基としては3-エトキシ-n-プロピル基、プロポキシプロピル基、4-プロポキシ-n-ブチル基、3-メチル-n-ヘキシルオキシエチル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル基などが、炭素数1~20のアルキル基で置換されたフェニル基としてはo-イソプロピルフェニル基などが、フェニル基で置換された炭素数1~20のアルキル基としてはDL-1-フェニルエチル基、ベンジル基、3-フェニル-n-ブチル基などがそれぞれ例示される。置換基 R^{180} 、 R^{190} における炭素数2~12のアルキル基としてはエチル基、プロピル基、n-ヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、2-エチルヘキシル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-メチルブチル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基などが例示される。置換基 R^{181} 、 R^{191} における炭素数2~12のアルキレン基としてはジメチレン基、ヘキサメチレン基などが例示される。

【0014】

色素(I)は、一般式(I)で示される化合物であってもよいし、一般式(I)で示される化合物の塩であってもよい。かかる塩としては、例えばナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属とのアルカリ金属塩、トリエチルアミン、1-アミノ-3-フェニルブタンなどのアミンなどが挙げられる。かかる塩は、一般式(I)で示される化合物の置換基 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} がスルホン酸基である場合には、該スルホン酸基で塩を形成する。

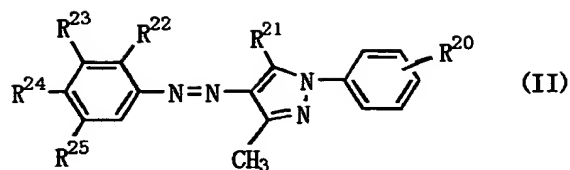
【0015】

色素(I)は、一般式(I)で示される化合物またはその塩を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

かかる色素(I)としては例えばシー・アイ・アシッド・レッド289(C.I. Acid Red 289)などが挙げられる。

【0016】

色素(II)としては、例えば一般式(II)



〔式中、 R^{21} 、 R^{22} はヒドロキシル基またはカルボン酸基を示し、 R^{20} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、スルホン酸基、炭素数1～4のアルキル基またはニトロ基を示す。〕

で示される化合物またはその塩が挙げられる。

【0017】

一般式 (II) で示される化合物における置換基 R^{20} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} として示されるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子などが、炭素数1～4のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが、炭素数1～4のアルコキシル基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などがそれぞれ例示される。

【0018】

色素 (II) は、一般式 (II) で示される化合物であってもよいし、該化合物の塩であってもよい。塩としては、例えばナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属とのアルカリ金属塩、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1-アミノ-3-フェニルブタンなどのアミンとのアミン塩などが挙げられる。かかる塩は、一般式 (II) で示される化合物の置換基 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} がスルホン酸基である場合には、通常、該スルホン酸基で塩を形成する。

かかる色素 (II) は、クロム原子に配位して錯体を形成していてもよい。クロム原子と錯体を形成することにより、耐光性がより向上する。

【0019】

かかる色素 (II) としては例えばシー・アイ・アシッド・イエロー 17 (C.I. Acid Yellow 17)、シー・アイ・ソルベント・オレンジ 56 (C.I. Solvent Orange 56)、シー・アイ・ソルベント・イエロー 82 (C.I. Solvent Yellow 82) などが挙げられ、これらはそれぞれ単独または2種以上を混合して用いられる。

【0020】

本発明の色フィルタアレイの赤色フィルタ層における色素 (I) の含有量およ

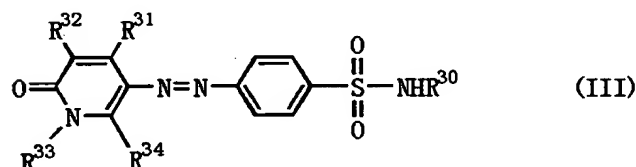
び色素 (II) の含有量は、赤色フィルタ層の透過率が波長 535 nm で 1 % 以下となり波長 650 nm で 90 % 以上となるように調整され、具体的には色素 (I) の含有量および色素 (II) の含有量の含有量の合計量 100 重量部あたりの色素 (I) の含有量が通常 20 ~ 60 重量部程度であり、色素 (II) の含有量が通常 80 ~ 40 重量部程度とすればよい。色素 (I) の含有量が 20 重量部未満であると耐光性が不十分となったり、赤色の光に対する分光特性が不十分となる傾向にあり、60 重量部を超えると赤色の光に対する分光特性が不十分となる傾向にある。色素 (II) の含有量が 40 重量部未満であると耐光性が不十分となったり、赤色の光に対する分光特性が不十分となる傾向にあり、80 重量部を超えると i 線の吸収が大きくなって露光によりパターンを形成し難くなる傾向にある。

【0021】

本発明の色フィルタアレイの赤色フィルタ層は、調色、即ち分光特性の調製などを目的として他の色素を含有していてもよく、例えば波長 400 ~ 500 nm に吸収極大を有するピリドンアゾ系色素（以下、「色素 (III)」と称する。）を含有していてもよい。

【0022】

色素 (III) としては、例えば一般式 (III)



〔式中、 R^{30} は炭素数 2 ~ 10 のアルキル基を示し、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{34} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、ヒドロキシル基またはシアノ基を示し、 R^{33} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。〕

で示される化合物が挙げられる。かかる色素 (III) を含有することにより、赤色フィルタ層の分光特性をより改良して、透過率を波長 450 nm で 5 % 以下とすることができる。

【0023】

一般式 (III) で示される化合物において、置換基 R^{30} で示される炭素数 2 ~ 10 のアルキル基としてはエチル基、プロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ノニル

基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、2-エチルヘキシル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-メチルブチル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基などが、 R^{33} で示される炭素数1~4のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などがそれぞれ例示される。

【0024】

色素(III)は一般式(III)で示される化合物を単独で用いてもよいし、2種以上を組合わせて用いてもよい。

かかる色素(III)としては、例えばシー・アイ・ソルベント・イエロー162 (C.I.Solvent Yellow 162)などが挙げられる。

【0025】

色素(III)を用いる場合、赤色フィルタ層における色素(III)の含有量は、色素(I)の含有量および色素(II)の含有量の合計量100重量部あたり10~40重量部である。色素(III)の含有量が10重量部未満であっても40重量部を超えても赤色の光に対する分光特性が不十分となる傾向にある。

【0026】

本発明の色フィルタアレイは、通常のカラレジスト法により製造することができ、例えば色素を含有する感光性樹脂組成物をパターンニングして赤色フィルタ層を形成する工程を有する製造方法により製造することができる。ここで、感光性樹脂組成物は色素(I)および色素(II)を含有し、かかる感光性樹脂組成物における色素(I)および色素(II)の含有量はそれぞれ目的とする赤色フィルタ層におけると同様である。パターンニング後の赤色フィルタ層の透過率は波長535nmで1%以下であり波長650nmで90%以上である。また、目的とする赤色フィルタ層が色素(III)を含有する場合には、感光性樹脂組成物はさらに色素(III)を含有し、その含有量は目的とする赤色フィルタ層と同様であり、パターンニング後の赤色フィルタ層の透過率は波長450nmで5%以下である。

【0027】

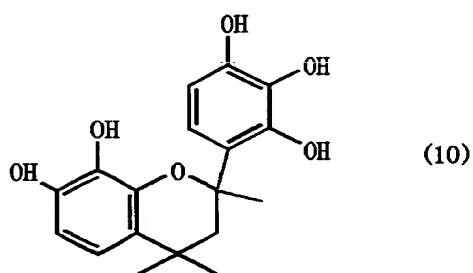
感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物であってもよいし、ネガ型感光性樹脂組成物であってもよい。

【 0 0 2 8 】

感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合、該組成物は、例えば上記色素並びに感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有する。

【 0 0 2 9 】

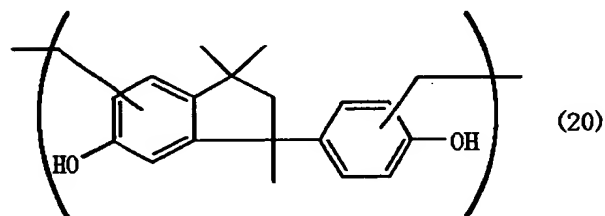
感光剤としては、通常の感光性樹脂組成物に用いられると同様の感光剤を用いることができ、例えばフェノール化合物と α -ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステルなどを用いることができる。フェノール化合物としては化学式(10)



で示される化合物などが、 α -ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物としては α -ナフトキシノンジアジド-5-スルホン酸、 α -ナフトキシノンジアジド-4-スルホン酸などがそれぞれ例示される。

【 0 0 3 0 】

アルカリ可溶性樹脂とは、アルカリ性の現像液に溶解し得る樹脂であり、通常の感光性樹脂組成物に用いられると同様のアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。かかるアルカリ可溶性樹脂としては、例えば p -クレゾールのノボラック樹脂、 p -クレゾールと m -クレゾールとのノボラック樹脂、一般式(20)



で示される構造を有するノボラック樹脂などのノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、スチレンとビニルフェノールとの共重合体などが挙げられる。アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂が好ましく用いられる。

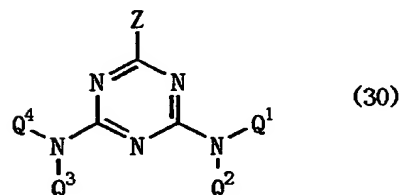
【 0 0 3 1 】

かかる感光性樹脂組成物における色素、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の含有量は、色素、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対する色素の含有量が通常 2 5 ～ 5 5 重量部であり、感光剤の含有量が通常 2 5 ～ 5 5 重量部であり、アルカリ可溶性樹脂の含有量が通常 3 ～ 5 0 重量部である。

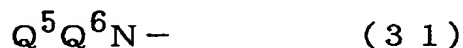
【 0 0 3 2 】

ポジ型感光性樹脂組成物は、硬化剤を含有していてもよい。硬化剤を含有することにより、感光性樹脂組成物を用いて形成されたパターンの機械的強度を高めることができる。

硬化剤としては通常、加熱されることにより硬化させる加熱硬化剤が用いられる。加熱硬化剤としては、一般式 (3 0)



〔式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のヒドロキシアルキル基または炭素数 1 ～ 4 のアルコキシル基で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示し、Z はフェニル基または一般式 (3 1)



(式中、 Q^5 、 Q^6 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のヒドロキシアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシル基で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。)

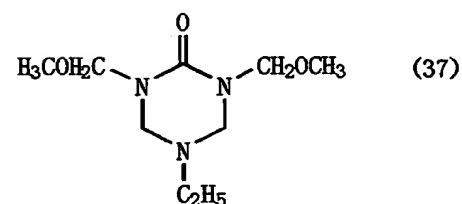
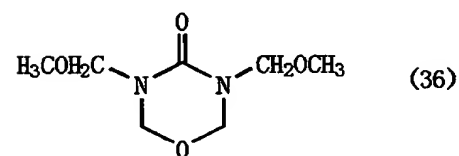
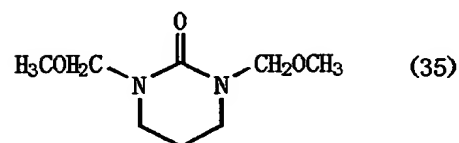
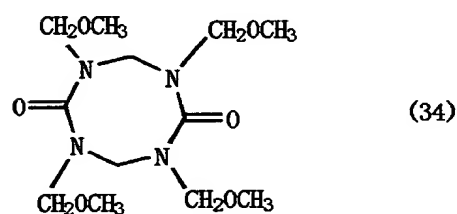
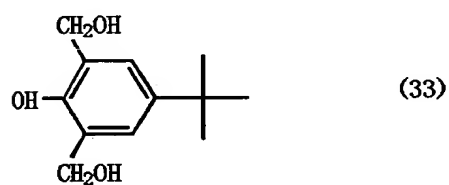
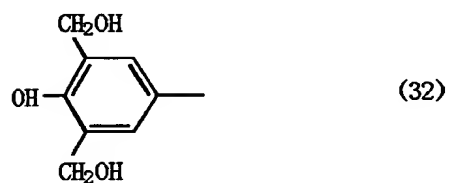
で示される置換基を示す。ただし、 $Q^1 \sim Q^6$ のうちの少なくとも 1 つは炭素数 1 ～ 4 のヒドロキシアルキル基または炭素数 1 ～ 4 のアルコキシル基で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。]

で示される化合物が例示される。かかる化合物において炭素数 1 ～ 4 のヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基などが、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシル基で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基としてはメトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシブチル基がそれぞれ例示される。

かかる一般式 (30) で示される化合物としてはヘキサメトキシシメチルメラミンなどが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

また、ポジ型感光性樹脂組成物に用いられる硬化剤としては、以下の化学式 (32) ~ (37)



で示される化合物も挙げられる。

【 0 0 3 4 】

硬化剤を用いる場合、その含有量は色素、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂の

合計量 100 重量部に対して通常 10 重量部以上 35 重量部以下である。

【0035】

ポジ型感光性樹脂組成物は通常、溶剤によって希釈されて用いられる。

溶剤は、用いる色素 (I)、色素 (II)、色素 (III) 感光剤、アルカリ可溶性樹脂および硬化剤の溶解度、中でも色素 (I)、色素 (II)、色素 (III) の溶解度に応じて適宜選択されて用いられるが、例えばメチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、N, N'-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチル、ピルビン酸エチル、乳酸エチルなどを用いることができる。これらの溶剤はそれぞれ単独または 2 種以上を混合して用いられる。

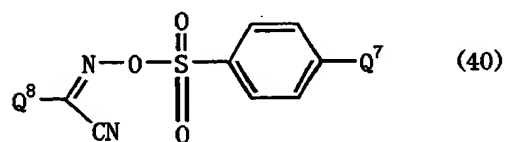
溶剤の使用量は色素、感光剤、アルカリ可溶性樹脂および硬化剤の合計量 100 重量部に対して通常は 180~400 重量部程度である。

【0036】

感光性樹脂組成物がネガ型感光性樹脂組成物である場合、該組成物は、例えば上記色素並びに光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有する。

【0037】

光酸発生剤としては通常のネガ型感光性樹脂組成物に用いられると同様の光酸発生剤を用いることができ、一般式 (40)



(式中、 Q^7 は炭素数 1~3 のアルキル基を示し、 Q^8 は炭素数 1~3 のアルキル基で置換されたフェニル基または炭素数 1~3 のアルコキシル基で置換されたフェニル基を示す。)

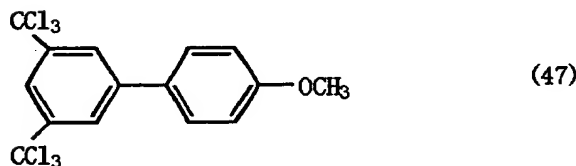
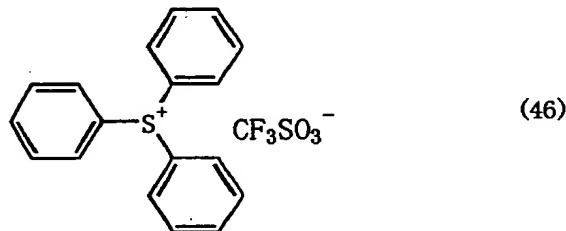
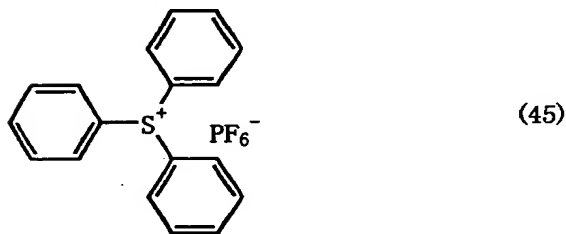
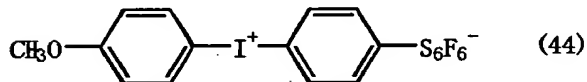
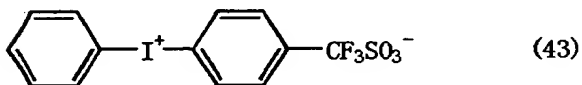
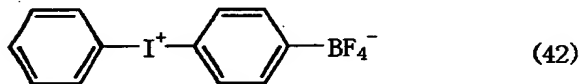
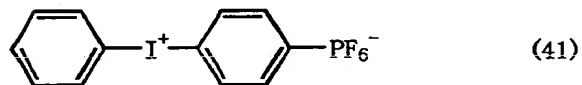
で示される化合物などが例示される。

【0038】

Q^7 として示される炭素数1～3のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基などが例示される。 Q^8 として示される炭素数1～3のアルキル基で置換されたフェニル基としてはo-イソプロピルフェニル基などが、炭素数1～3のアルコキシ基で置換されたフェニル基としてはp-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、p-プロポキシフェニル基などがそれぞれ例示される。

【0039】

また、光酸発生剤として、化学式(41)～(47)



で示される化合物を用いることもできる。

【 0 0 4 0 】

硬化剤としては通常のネガ型感光性樹脂組成物に用いられると同様に、加熱することにより硬化させる加熱硬化剤が用いられ、感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合に例示したと同様の加熱硬化剤を用いることができる。

【 0 0 4 1 】

アルカリ可溶性樹脂としては、通常のネガ型感光性樹脂組成物に用いられると同様に、ポジ型感光性樹脂組成物である場合に例示したと同様のアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。

【 0 0 4 2 】

かかるネガ型感光性樹脂組成物における光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂の含有量は、色素、光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対する色素の含有量が通常 1 5 ～ 4 0 重量部程度であり、光酸発生剤の含有量が通常 0 . 3 ～ 5 重量部程度であり、硬化剤の使用量が通常 1 0 ～ 2 5 重量部程度であり、アルカリ可溶性樹脂の含有量が通常 2 0 ～ 7 5 重量部程度である。

【 0 0 4 3 】

ネガ型感光性樹脂組成物は通常、溶剤によって希釈されて用いられる。

溶剤は、用いる色素 (I) 、色素 (II) 、色素 (III) 感光剤、アルカリ可溶性樹脂および硬化剤の溶解度、中でも色素 (I) 、色素 (II) 、色素 (III) の溶解度に応じて適宜選択されて用いられ、感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合において例示したと同様の溶剤を用いることができる。溶剤の使用量は、色素、光酸発生剤、硬化剤およびアルカリ可溶性樹脂の合計量 1 0 0 重量部に対して通常は 1 8 0 ～ 4 0 0 重量部程度である。

【 0 0 4 4 】

かかる感光性樹脂組成物は、色素として色素 (I) および色素 (II) を用いているので、長期間保管しても析出物が殆ど発生せず、そのため基材に塗布してもムラが殆ど生じないので、例えば厚みが 0 . 5 ～ 2 μ m 程度で一辺の長さが 2 ～ 2 0 μ m 程度のパターンの赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイを容易に得ることができる。

【 0 0 4 5 】

パターンニングするには、例えば基体上に上記感光性樹脂組成物からなる被膜を設け、該被膜を露光してのち現像すればよい。

基体の上に被膜を設けるには、感光性樹脂組成物を希釈した溶液を基体上に塗布すればよい。塗布は通常、スピンコート法により行われる。塗布後、例えば 80～130℃程度に加熱して溶剤を揮発させれば、感光性樹脂組成物からなる被膜を得ることができる。

【 0 0 4 6 】

次いで、この被膜を露光する。露光には目的とするパターンに応じたパターンからなるマスクパターンが用いられ、該マスクパターンを介して光線を照射すればよい。露光に用いられる光線としては、例えば g 線、i 線などを用いることができ、g 線ステッパー、i 線ステッパーなどの露光機を用いて露光すればよい。用いた感光性樹脂組成物がネガ型感光性樹脂組成物である場合には、露光後に加熱する。また、用いた感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合には、露光後に加熱してもよいし、加熱しなくともよい。加熱する場合の加熱温度は、例えば 80～150℃である。

【 0 0 4 7 】

露光してのち現像する。現像は通常の感光性樹脂組成物を用いたと同様に、被膜が設けられた基体を現像液に浸漬すればよい。現像液としては、通常の感光性樹脂組成物を用いてパターンを形成する場合と同様の現像液を用いることができる。現像液から基体を引き上げ、次いで水洗して現像液を除去することにより、目的とするパターンで赤色フィルタ層が形成された色フィルタアレイを得ることができる。

【 0 0 4 8 】

感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合には、次いで紫外線を照射してもよい。紫外線を照射することにより、残存する感光剤を分解することができる。また、加熱硬化剤を含有する場合には、水洗後加熱する。加熱により、形成された赤色フィルタ層の機械的強度を向上することができる。加熱温度は通常 160℃以上 220℃以下程度であり、通常は色素の分解温度以下である。

【 0 0 4 9 】

感光性樹脂組成物がネガ型感光性樹脂組成物である場合には、水洗後加熱してもよい。加熱することにより形成された赤色フィルタ層の機械的強度を向上することができる。加熱温度は通常 1 6 0 ℃ 以上 2 2 0 ℃ 以下程度であり、通常は色素の分解温度以下である。

【 0 0 5 0 】

かくして目的とするパターンで赤色フィルタ層が形成されるが、他の色のフィルタ層、即ち緑色フィルタ層、青色フィルタ層は赤色フィルタ層が形成された後の基体の同一平面上に通常と同様の方法で形成すればよい。感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物である場合には、感光性樹脂組成物として硬化剤を含有するものを用い、現像後に加熱することは、形成された赤色フィルタ層の強度を向上するので好ましい。また、他の色のフィルタ層を予め基体上に形成しておいてから、赤色フィルタ層を形成してもよい。

【 0 0 5 1 】

かくして基体上の同一平面に互いに隣接して形成された赤色フィルタ層、緑色フィルタ層および青色フィルタ層からなる色フィルタアレイを得ることができる。かかる色フィルタアレイは、固体撮像素子、液晶表示素子などをカラー化することができ、例えばこの色フィルタアレイが電荷結合素子の前面側に配置されてなる固体撮像素子によれば、色再現性、特に赤色の色再現性に優れたカラー画像を得ることができる。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

本発明の色フィルタアレイは、赤色の光に対する分光特性に優れ、耐光性にも優れた赤色フィルタ層を有している。また、色素として染料を用いているので、その製造に用いる感光性樹脂組成物に析出物の発生が少なく、保存安定性に優れており、異物が少なく均質な厚みの赤色フィルタ層を容易に得ることができる。そして、この色フィルタアレイは、液晶表示素子や、電荷結合素子を用いた固体撮像素子に好適に用いることができる。

【 0 0 5 3 】

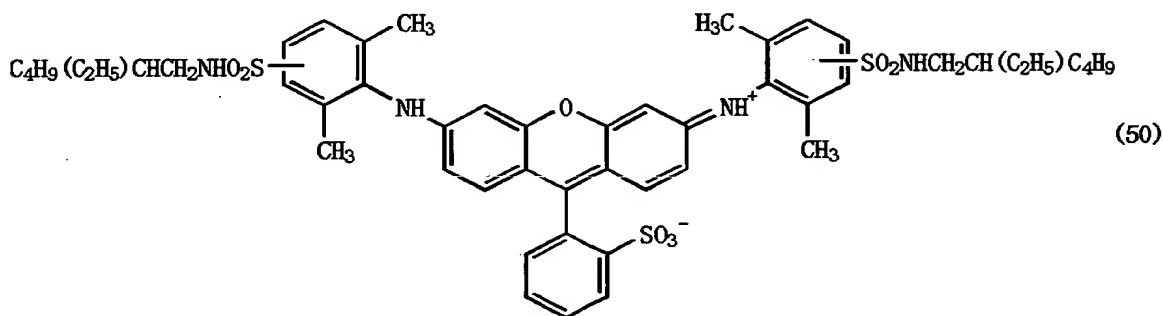
【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0054】

実施例 1

色素 (I) として化学式 (50)



で示される化合物 (4 重量部)、色素 (II) としてシー・アイ・ソルベント・オレンジ 56 (C.I. Solvent Orange 56) 3 重量部、色素 (II) としてシー・アイ・ソルベント・イエロー 82 (C.I. Solvent Yellow 82) 2 重量部、色素 (III) としてシー・アイ・ソルベント・イエロー 162 (C.I. Solvent Yellow 162) 2 重量部、感光剤として化学式 (10) で示されるフェノール化合物と *o*-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル (10 重量部)、アルカリ可溶性樹脂として *p*-クレゾールのノボラック樹脂 (ポリスチレン換算の分子量は 6000) 2 重量部、硬化剤としてヘキサメトキシメチルメラミン (7 重量部) および溶剤として乳酸エチル (70 重量部) を混合したのち、孔径 0.1 μm のメンブランフィルターで濾過してポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0055】

このポジ型感光性樹脂組成物を基体 (シリコンウエハー) 上にスピンコート法により塗布し、100℃で1分間加熱し乳酸エチルを揮発させて被膜を形成した。次いで露光機 [「Nikon NSR i7A」(ニコン(株)製)] を用いてマスクパターンを介して *i* 線を照射して露光したのち、現像液 [「SOPD」(住友化学工業(株)製)、23℃] に1分間浸漬して現像した。現像後、水洗し、乾燥後、紫外線を照射し、180℃に3分間加熱して、線幅 1.0 μm で厚みが

1. $5\mu\text{m}$ の帯状のパターンで形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得た(図4)。

【0056】

次いで、マスクパターンを代える以外は上記と同様に操作して、線幅が $2.0\mu\text{m}$ で厚みが $1.5\mu\text{m}$ のモザイク状のパターンで形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得た(図5)。

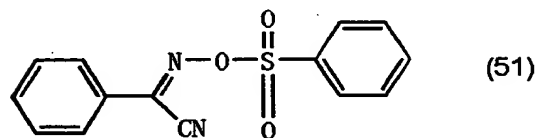
【0057】

次いで、基体として透明なガラス板を用い露光することなく現像する以外は上記と同様に操作して、全面に亘って厚み $1.5\mu\text{m}$ で形成された赤色フィルタ層を得た。

【0058】

実施例2

色素(I)として化学式(50)で示される化合物(4重量部)、色素(II)としてシー・アイ・ソルベント・オレンジ56(C.I.Solvent Orange 56)3重量部、色素(II)としてシー・アイ・ソルベント・イエロー82(C.I.Solvent Yellow 82)2重量部、色素(III)としてシー・アイ・ソルベント・イエロー162(C.I.Solvent Yellow 162)2重量部、酸発生剤として化学式(51)



で示される化合物(0.5重量部)、アルカリ可溶性樹脂としてp-クレゾールのノボラック樹脂(ポリスチレン換算の分子量は5000)14.5重量部、硬化剤としてヘキサメトキシメチルメラミン(4重量部)および溶剤として乳酸エチル(70重量部)を混合したのち、孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過してネガ型感光性樹脂組成物を得た。

【0059】

このネガ型感光性樹脂組成物を基体(シリコンウエハー)上にスピンコート法により塗布し、 100°C で1分間加熱し乳酸エチルを揮発させて被膜を形成した。次いで露光機[「Nikon NSR i7A」(ニコン(株)製)]を用いて

マスクパターンを介して i 線を照射して露光したのち、120℃で1分間加熱し、次いで現像液〔「SOPD」(住友化学工業(株)製)、23℃〕に1分間浸漬して現像した。現像後、水洗し、乾燥後、180℃に3分間加熱して、線幅1.0 μmで厚みが1.5 μmの帯状のパターンで形成された赤色フィルタ層を得た。

【0060】

次いで、マスクパターンを代える以外は上記と同様に操作して、線幅が2.0 μmで厚みが1.5 μmのモザイク状のパターンで形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得た。

【0061】

次いで、基体として透明なガラス板を用い、マスクパターンを用いることなく露光する以外は実施例1と同様に操作して、全面に亘って厚み1.5 μmで形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得た。

【0062】

実施例3

以下の組成の赤色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物、緑色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物および青色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物をそれぞれ調整した。

【0063】

(赤色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物)

ノボラック樹脂	5重量部
o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル	8重量部
ヘキサメトキシメチルメラミン	2重量部
乳酸エチル	50重量部
N, N'-ジメチルホルムアミド	25重量部
化学式(50)で示される化合物	2重量部
シー・アイ・ソルベント オレンジ56	2重量部
シー・アイ・ソルベント イエロー82	2重量部
シー・アイ・ソルベント イエロー162	2重量部

【0064】

(青色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物)

ノボラック樹脂	5 重量部
o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル	8 重量部
ヘキサメトキシメチルメラミン	2 重量部
乳酸エチル	50 重量部
N, N'-ジメチルホルムアミド	25 重量部
一般式 (50) で示される化合物	3 重量部
シー・アイ・ソルベント ブルー 25	3 重量部
シー・アイ・アシッド ブルー 90	2 重量部

【0065】

(緑色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物)

ノボラック樹脂	5 重量部
o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル	8 重量部
ヘキサメトキシメチルメラミン	2 重量部
乳酸エチル	50 重量部
N, N'-ジメチルホルムアミド	25 重量部
シー・アイ・ソルベント ブルー 25 (色素 (I))	4 重量部
シー・アイ・ソルベント イエロー 82 (色素 (III))	2 重量部
シー・アイ・ソルベント イエロー 162 (色素 (II))	2 重量部

【0066】

平坦化膜 (3)、ポリシリコン電極 (4)、センサー (5)、Vレジスター (6)、遮光膜 (7) およびパッシベーション膜 (8) からなる電荷結合素子が形成されたシリコンウエハー上に上記で調整した赤色フィルタ形成用感光性樹脂組成物をスピンコートして塗布したのち、100℃のベークプレート上で溶剤を揮発させた。

【0067】

次いで、i 線ステッパ露光機 [「Nikon NSR2205 i12D」 (ニコン(株)製)] でレチクルを介して波長 365 nm の紫外線光 (2000 mJ

／ cm^2)を照射した。次いで、現像液(1000 cm^3 あたりテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを3g含有する水溶液)で露光部分を現像、除去した後、純水で水洗した。次いで、低圧水銀灯を用いて紫外線(3000 mJ/cm^2)を前面に亘って照射し、180℃のバークプレート上で10分間加熱して赤色フィルタ層を形成した(図6(a))。

【0068】

次いで、上記で赤色フィルタ層形成用感光性樹脂組成物に代えて、上記で調整した色フィルタ層形成用の感光性樹脂組成物を用いる以外は上記と同様に操作して、青色フィルタ層を形成した(図6(b))。

【0069】

次いで、上記で調整した緑色フィルタ層形成用の感光性樹脂組成物を用いる以外は上記と同様に操作して、緑色フィルタ層を形成し、色フィルタアレイを得た(図6(c)、(d))。

【0070】

この色フィルタアレイの上に通常の方法でマイクロレンズを形成して、固体撮像素子を得た。この固体撮像素子の色フィルタアレイにおける赤色フィルタ層の厚みは1.7 μm であった。この固体撮像素子の色フィルタアレイは、良好な分光特性を示していた(図6(e))。

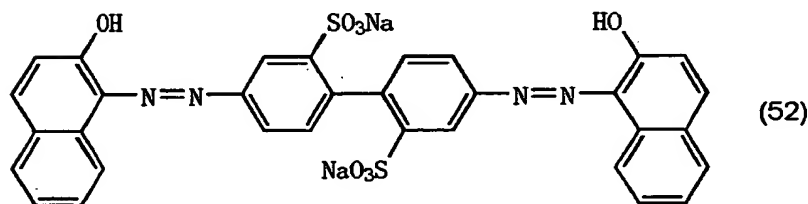
【0071】

石英ウエハー上に上記と同様にして全面に亘って赤色フィルタ層(厚み1.7 μm)を形成した。

【0072】

比較例1

化学式(50)で示される化合物に代えて化学式(52)



で示される化合物(4重量部)を用いる以外は実施例1と同様に操作してポジ型

感光性樹脂組成物を得、線幅 $1.0\mu\text{m}$ で厚みが $1.5\mu\text{m}$ の帯状のパターンで形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得、線幅が $2.0\mu\text{m}$ で厚みが $1.5\mu\text{m}$ のモザイク状のパターンで形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得、全面に互って厚み $1.5\mu\text{m}$ で形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイを得た。

【0073】

評価

(1) 選択性能

上記各実施例および比較例で得た全面に互って形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイの 450nm 、 535nm 、 650nm の波長における光線透過率を測定した。その結果を表1に示す。

(2) 耐光性

上記各実施例および比較例で得た全面に互って形成された赤色フィルタ層を有する色フィルタアレイの前方に紫外線カットフィルター〔「COLORED OPTICAL GLASS L38」(ホヤ(株)製)〕を配置して100万ルクス・時間の光を照射した。光源としては、「サンテスターXF-180CPS」(島津製作所(株)製)を用いた。光照射後の色フィルタアレイの波長 450nm 、 535nm 、 650nm における光線透過率を求めた。その結果を表2に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 1】

	光線透過率 (%)			
	波長 (nm)	450	535	650
実施例 1		1.2	0.5	92
実施例 2		1.5	0.8	95
実施例 3		1.3	1.0	95
比較例 1		1.0	3.0	95

【 0 0 7 5 】

【表 2】

	光線透過率 (%)			
	波長 (nm)	450	535	650
実施例 1		2.7	1.0	94
実施例 2		2.8	1.2	96
実施例 3		2.8	1.4	95
比較例 1		3.0	15.0	97

【図面の簡単な説明】

【図 1】

基体上の同一平面上に赤色フィルタ層、緑色フィルタ層および青色フィルタ層が設けられた色フィルタアレイの断面を示す模式図である。

【図 2】

帯状のパターンで赤色フィルタ層、緑色フィルタ層および青色フィルタ層が設

けられた色フィルタアレイの平面模式図である。

【図 3】

モザイク状のパターンで赤色フィルタ層、緑色フィルタ層および青色フィルタ層が設けられた色フィルタアレイの平面模式図である。

【図 4】

実施例 1 で得た色フィルタアレイの平面模式図である。

【図 5】

実施例 1 で得た色フィルタアレイの平面模式図である。

【図 6】

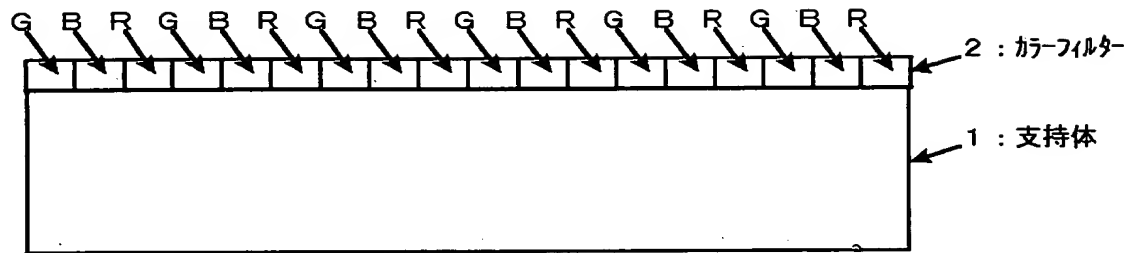
実施例 4 の工程を示す模式図である。

【符号の説明】

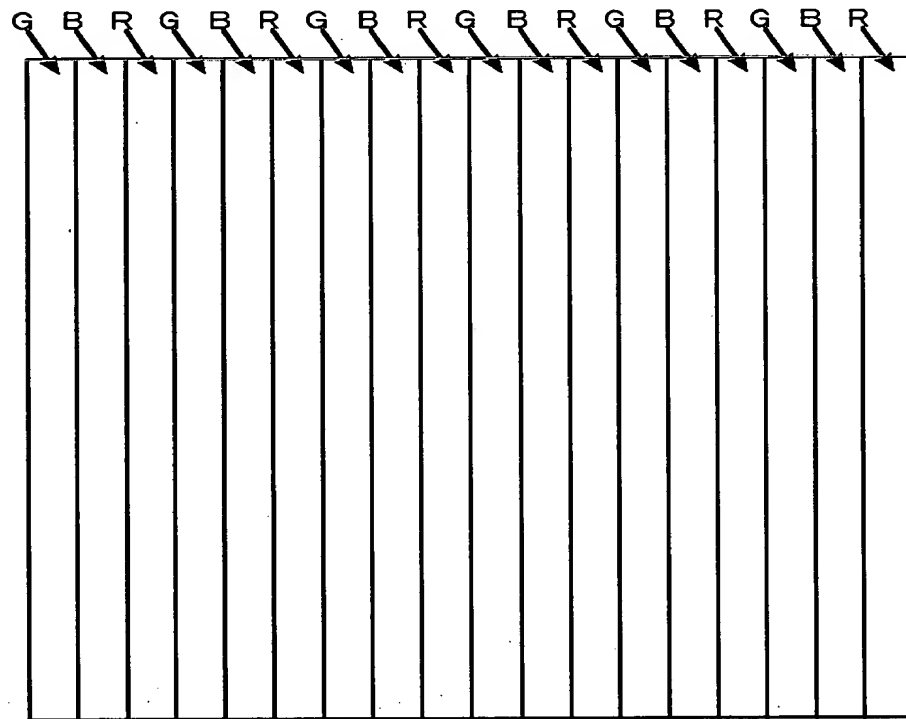
- 1 : 基体
- 2 : 色フィルタアレイ
- 3 : 平坦化膜
- 4 : ポリシリコン電極
- 5 : センサー
- 6 : Vレジスター
- 7 : 遮光膜
- 8 : パッシベーション膜
- 9 : マイクロレンズ
- R : 赤色フィルタ層
- G : 緑色フィルタ層
- B : 青色フィルタ層

【書類名】 図面

【図 1】



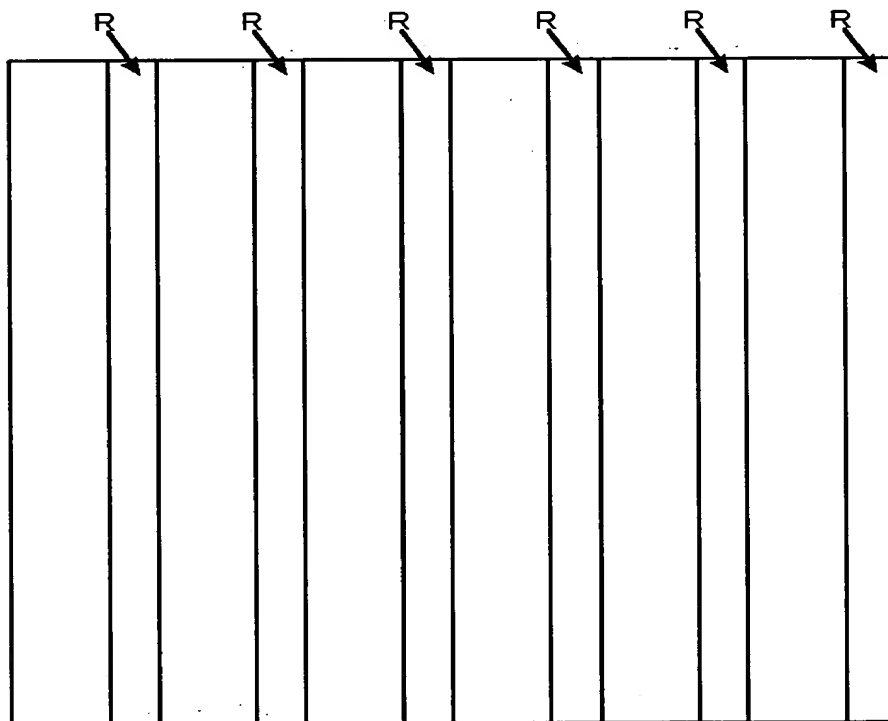
【図 2】



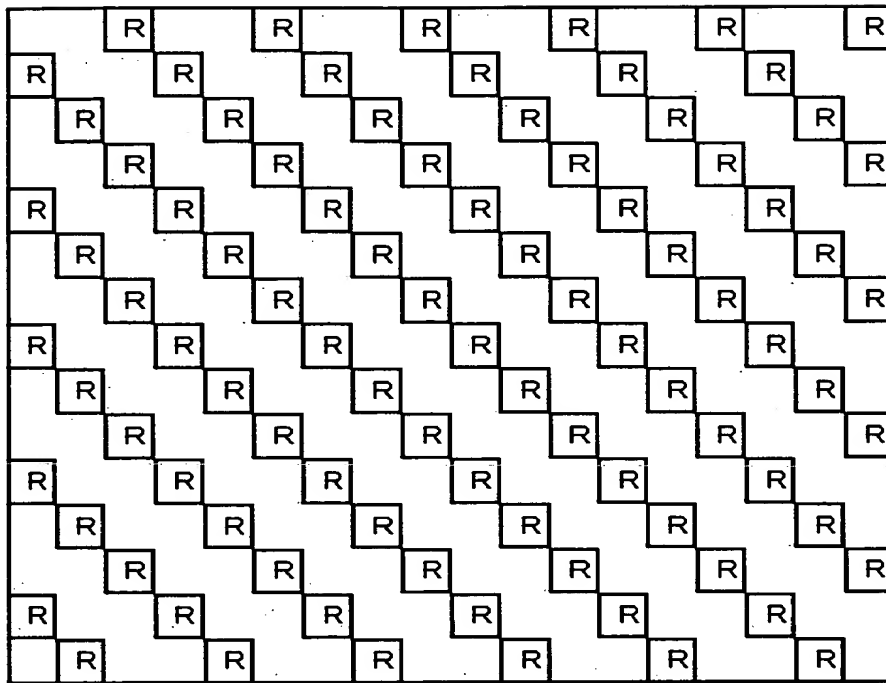
【図3】

G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G
G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R
R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G

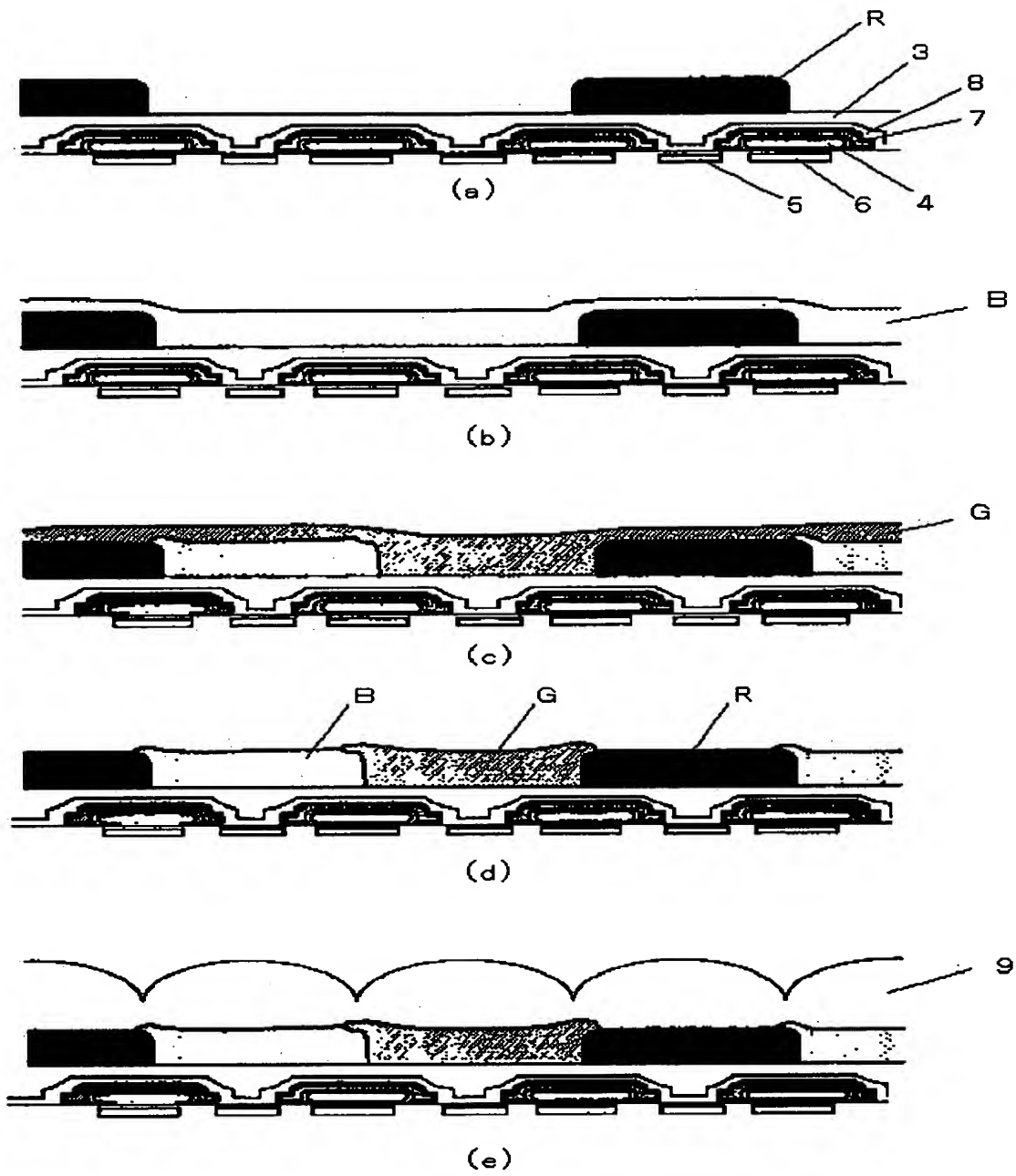
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤色の光に対する選択性能および耐光性に優れた色フィルタアレイを与え得る感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 基体上に赤色フィルタ層を有してなり、該赤色フィルタ層は波長 500～600nm に吸収極大を有するキサントゲン系色素および波長 400～550nm に吸収極大を有するピラゾロンアゾ系色素を含有し、透過率が波長 535nm で 1% 以下であり波長 650nm で 90% 以上であることを特徴とする色フィルタアレイ。赤色フィルタ層は波長 400～500nm に吸収極大を有するピリドンアゾ系色素を含有していてもよい。ポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物をパターンニングして赤色フィルタ層を形成する工程により形成することができる。この色フィルタアレイは、電荷結合素子の前面側に配置されて固体撮像素子に用いられる。液晶表示素子にも用いられる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名	ソニー株式会社